

Walter Ried, Wulf Merkel und Rüdiger Oxenius

Darstellung und Pyrolyse von symmetrischen Mercaptiden aus Thioharnstoffen und Thioamiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 21. Juli 1969)

Trisubstituierte Thioharnstoffe und Thiobenzanilid werden mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) in die entsprechenden symmetrischen Mercaptide **4** umgewandelt. Ihre Pyrolyse führt zu symmetrischen Sulfiden **5**. Die Reaktion wurde auch zur Darstellung eines cyclischen 9-Ring-Mercaptids (**7**) benutzt, dessen Pyrolyse zu 2-Phenylimino-1,3-diphenylimidazolidin (**8**) führte.

Synthesis and Thermal Decomposition of Symmetrical Mercaptides from Thioureas and Thioamides

Trisubstituted thioureas as well as thiobenzanilide react with mercury-bis(phenylacetylid) to form the corresponding symmetrical mercaptides **4**. The thermal decomposition affords the symmetrical sulfides **5**. This synthesis is also used to get a nine-membered cyclic mercaptide (**7**), whose thermal decomposition affords 2-phenylimino-1,3-diphenylimidazolidine (**8**).

Verbindungen von Thioharnstoffen mit Metallsalzen sind schon seit langem bekannt^{1, 2}. Es handelt sich dabei aber immer um schwerlösliche, salzartige Addukte oder Komplexverbindungen. Auch unsymmetrische Mercaptide aus Thioharnstoffen konnten in neuerer Zeit hergestellt werden. So erhielten *Kravtsov* und *Nesmejanov*³) 1967 bei der Umsetzung von Thiocarbonylverbindungen mit Phenylquecksilberhydroxid unter Ausbildung einer S–Hg-Bindung z. B. Phenylquecksilber-[morpholino-phenylimino-methylmercaptid]. Rein symmetrische Mercaptide aus Thioharnstoffen waren bis jetzt unbekannt. Nur *Lecher* und *Gubernator*⁴) veröffentlichten 1953 die Darstellung eines symmetrischen Mercaptids des 1,1,3-Trimethyl-thioharnstoffs, bei dem jedoch noch zusätzlich zwei Moleküle des Thioharnstoffs koordinativ mit dem Hg-Atom verbunden sind.

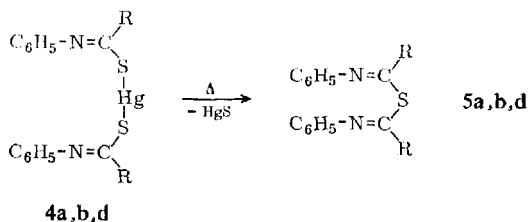
Es gelang uns, einige trisubstituierte Thioharnstoffe und auch Thiobenzanilid, also Thiocarbonylverbindungen mit einer N–H-Gruppe in β -Stellung zum Schwefelatom, mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) zu symmetrischen Quecksilbermercaptiden

¹) R. Maly, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 172 (1876).

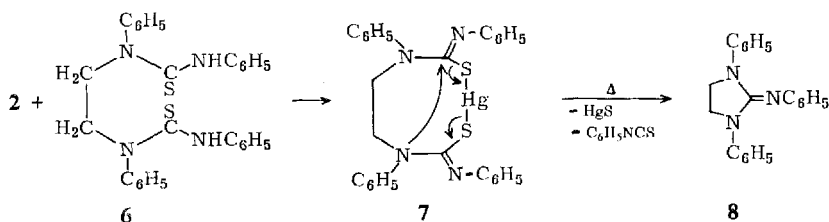
²) R. Loh und W. Dehn, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2956 (1926).

³) B. N. Kravtsov und A. N. Nesmejanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. khim. **8**, 1741 (1967), C. A. **68**, 114719 a (1968).

⁴) H. Z. Lecher und K. Gubernator, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1087 (1953).



N,N'-Diphenyl-äthylendiamin läßt sich leicht mit Phenylisothiocyanat in den entsprechenden Bis-thioharnstoff, das *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis-phenylthiocarbonyl-äthylendiamin⁶⁾ (**6**) umwandeln. Dieses reagiert mit **2** bei Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips zu dem erwarteten cyclischen Mercaptid, dem 4.9-Bis-phenylimino-5.8-diphenyl-perhydro-1.3.5.8.2-dithiadiazamercuronin (**7**).



Das IR-Spektrum dieses 9-Ring-Mercaptids zeigt besondere Ähnlichkeit mit dem des nichtcyclischen Quecksilber-bis-[methylanilino-phenylimino-methylmercaptids] (**4e**), ist aber etwas bandenärmer. Die C=N-Valenzschwingung absorbiert wieder bei 1570/cm und hat die höchste Intensität.

Die trockene Pyrolyse des cyclischen Mercaptids führte nun aber nicht zu dem erhofften 7-Ring-Sulfid. Vielmehr erhielten wir einen 5-Ring-Heterocyclus, das 2-Phenylimino-1,3-diphenyl-imidazolidin (**8**), neben Phenylisothiocyanat und Quecksilbersulfid. Im IR-Spektrum absorbiert die C=N-Valenzschwingung bei 1650/cm. Das Kernresonanzspektrum⁷⁾ zeigt die aromatischen Protonen bei δ 7.3–6.4 ppm und die aliphatischen Protonen als ein Singulett (bedingt durch die vollständige Molekülsymmetrie) bei δ 3.88 ppm im Verhältnis 15:4. Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Peak des Molekül-Ions bei m/e 313.1578, entsprechend der Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3$, und die Fragmentmassen lassen sich praktisch alle zwanglos deuten. Die Pyrolyse des cyclischen Mercaptids wurde nun auch direkt durch Aufnahme eines Massenspektrums untersucht. Dieses gleicht fast völlig dem Spektrum der Verbindung **8**. Zusätzlich und besonders hervorstechend findet man aber bei m/e 135.0144 das Molekül-Ion des Phenylisothiocyanats.

Bei der thermischen Zersetzung des cyclischen Mercaptids wird also durch fast gleichzeitige Abspaltung von HgS und Phenylisothiocyanat unter Ringverengung das sehr viel energieärmere Imidazolidin **8** mit cyclischem Guanidinsystem gebildet.

⁶⁾ O. C. M. Davis, J. chem. Soc. [London] **89**, 716 (1906).

⁷⁾ Varian S 100, CDCl_3 , TMS als innerer Standard.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* für die Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Bereitstellung eines IR-Gitterspektrographen.

W. Merkel dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem IR-Gitterspektrographen, Modell 337, von Perkin-Elmer (KBr-Preßlinge, 1.5–2.0 mg Substanz/300 mg KBr). Zur Bestimmung der Schmelzpunkte (unkorrigiert) diente ein gasbeheizter Kupferblock.

Darstellung der Mercaptide 4a–e aus Thioharnstoffen: 0.5 Mol des *Thioharnstoffs 1* und 0.25 Mol *Quecksilber-bis(phenylacetylid)*⁸⁾ (**2**) werden in dem entsprechenden sekundären Amin (bei **4a** Morpholin, **4b** Piperidin, **4c** Pyrrolidin) oder Pyridin (**4d, e**) gelöst und so lange bei etwa 110° Badtemp. bzw. unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung langsam unter HgS-Ausscheidung schwarz wird. Danach wird heiß filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das gelbliche, hochviskose Öl wird in möglichst wenig Chloroform aufgenommen und die Lösung mit der 10–20fachen Menge Äther versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das *Mercaptid* in schönen farblosen bis gelblichen Blättchen oder Nadeln aus (Tab. 1).

Quecksilber-bis-[phenylimino-phenyl-methylmercaptid] (**4f**): 4.2 g (0.02 Mol) *Thiobenzanilid* (**1f**) werden zusammen mit 4 g (0.01 Mol) *Quecksilber-bis(phenylacetylid)*⁸⁾ (**2**) in etwa 30 ccm Morpholin ungefähr 3 Stdn. bei 130° Badtemp. umgesetzt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine hochviskose, ölige Masse übrig. Diese wird in siedendem Chloroform gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das *Mercaptid* in kurzen, gelblichweißen Nadeln aus (Tab. 1).

Darstellung der Sulfide 5a, b, d: Die *Mercaptide 4a, b, d* werden etwa 1/2 Stde. bei etwa 15° über ihrem Schmelzpunkt trocken erhitzt. Die Schmelze wird sofort unter HgS-Abscheidung schwarz. Der Rückstand wird nach Beendigung der Reaktion in Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel danach wieder abgedampft. Es bleibt ein fester Rückstand übrig (Tab. 2).

4.9-Bis-phenylimino-5.8-diphenyl-perhydro-1.3.5.8.2-dithiadiazamercuronin (**7**): 4.82 g (0.01 Mol) *N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-phenylthiocarbamoyl-äthylendiamin* (**6**) in 125 ccm Pyridin und 4 g (0.01 Mol) **2** in 125 ccm Pyridin werden langsam (während 3 Stdn.) möglichst gleichmäßig in 150 ccm Pyridin, das unter starkem Rühren bei etwa 40° gehalten wird, getropft. Danach wird noch etwa 1 Stde. gerührt. Die Lösung wird durch etwas ausgeschiedenes HgS dunkel. Es wird noch warm filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der ölige Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Äther versetzt, wobei das *Mercaptid* langsam ausfällt. Es läßt sich nur schwer aus Pyridin umkristallisieren. Elfenbeinfarbenes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 178–182° (Zers.), Ausb. 6.0 g (87%).

$C_{28}H_{24}HgN_4S_2$ (681.2) Ber. C 49.37 H 3.55 N 8.22 Gef. C 50.00 H 3.99 N 8.65

2-Phenylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin (**8**): 3.4 g (0.005 Mol) **7** werden etwa 1/2 Stde. bei 200° thermisch zersetzt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom HgS wird eingedampft. Der feste Rückstand kann gut aus n-Hexan umkristallisiert werden. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 139°, Ausb. 0.90 g (58%).

$C_{21}H_{19}N_3$ (313.4) Ber. C 80.48 H 6.11 N 13.41 Gef. C 80.30 H 6.12 N 13.29

⁸⁾ I. R. Johnson und W. L. McEwen, J. Amer. chem. Soc. **48**, 474 (1926).

Tab. 1. Schmelzpunkte, Eigenschaften und Analysen der dargestellten Mercaptide **4a** — **f**

Quecksilber-	Schmp. (Zers.) % Ausb.	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse* C H N
4a -bis-[morpholino-phenylimino-methylmercaptid]	148° 78	farblose Blättchen (Chloroform/Äther)	$C_{22}H_{26}HgN_4O_2S_2$ (643.2)	Ber. 41.08 4.07 8.71 Gef. 40.80 4.18 8.85
4b -bis-[piperidino-phenylimino-methylmercaptid]	143° 79	farblose Blättchen (Chloroform/Äther)	$C_{24}H_{30}HgN_4S_2$ (639.2)	Ber. 45.09 4.73 8.76 Gef. 45.43 4.91 8.85
4c -bis-[pyrrolidino-phenylimino-methylmercaptid]	158° 82	gelbliche Nadeln (Chloroform/Äther)	$C_{22}H_{26}HgN_4S_2$ (611.2)	Ber. 43.23 4.29 9.17 Gef. 42.80 4.31 9.34
4d -bis-[dimethylamino-phenylimino-methylmercaptid]	168° 72	farblose Blättchen (Chloroform/Äther)	$C_{18}H_{22}HgN_4S_2$ (559.1)	Ber. 38.67 3.97 10.02 Gef. 38.92 4.18 10.01
4e -bis-[methylamino-phenylimino-methylmercaptid]	140° 66	gelbliche Nadeln (Chloroform/Äther)	$C_{28}H_{36}HgN_4S_2$ (683.3)	Ber. 49.22 3.84 8.20 Gef. 49.18 3.99 8.20
4f -bis-[phenylimino-phenyl-methylmercaptid]	210° 70	gelbliche Nadeln (Chloroform)	$C_{26}H_{20}HgN_2S_2$ (625.0)	Ber. 49.95 3.22 4.48 Gef. 50.32 3.51 4.80

* Mikroanalysen. Die Schwefelwerte wurden nicht bestimmt, da der Fehler in dieser Methode bei Anwesenheit von Quecksilber zu groß ist.

Tab. 2. Schmelzpunkte, Eigenschaften und Analysen der dargestellten Sulfide **5a**, **b** und **d**

-sulfid	Schmp. % Ausb.	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N S
5a Bis-[morpholino-phenylimino-methyl]-	157° 70	farblose Quader (Methanol/Wasser 3 : 1)	$C_{22}H_{26}N_4O_2S$ (410.5)	Ber. 64.37 6.38 13.64 7.81 Gef. 64.62 6.27 13.55 7.54
5b Bis-[piperidino-phenylimino-methyl]-	187°—188° 64	farblose Quader (Chloroform/Äther)	$C_{24}H_{30}N_4S$ (406.6)	Ber. 70.90 7.44 13.79 7.89 Gef. 71.40 7.48 13.59 7.83
5d Bis-[dimethylamino-phenylimino-methyl]-	119° (Lit. ⁵⁾ : 118° 68	farblose Nadeln (Äthanol/Wasser)	$C_{18}H_{22}N_4S$ (326.5)	Ber. 66.22 6.79 17.16 9.82 Gef. 66.42 6.65 17.06 9.59

[278/69]